

24.12.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年 1 2 月 2 4 日  
Date of Application:

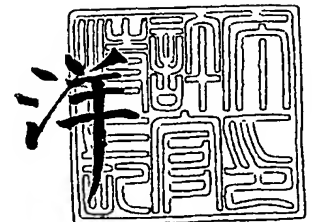
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 4 2 6 7 1 3  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 4 2 6 7 1 3 ]

出      願      人  
Applicant(s):            株式会社NEOMAXマテリアル  
                              株式会社デンソー

2 0 0 5 年   2 月 1 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号   出証特 2 0 0 5 - 3 0 0 9 0 8 8

【書類名】 特許願  
【整理番号】 SS03083  
【提出日】 平成15年12月24日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 B23K 35/14  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府吹田市南吹田2丁目19番1号 住友特殊金属株式会社  
                        吹田製作所内  
    【氏名】 長谷川 剛  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府吹田市南吹田2丁目19番1号 住友特殊金属株式会社  
                        吹田製作所内  
    【氏名】 石尾 雅昭  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内  
    【氏名】 梶川 俊二  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内  
    【氏名】 坂本 善次  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内  
    【氏名】 林 孝幸  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000183417  
    【氏名又は名称】 住友特殊金属株式会社  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000004260  
    【氏名又は名称】 株式会社デンソー  
【代理人】  
    【識別番号】 100101395  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 本田 龍雄  
    【電話番号】 06-6328-8200  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 040017  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9908379

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

ステンレス鋼により形成された基板と、前記基板の表面に積層形成され、ろう付けの際に前記基板から Fe 原子がろう付け部に拡散するのを抑制する拡散抑制層を備えたクラッド材によって形成された第 1 接合部材と第 2 接合部材とをろう材を介してろう付けするろう付け方法であって、

前記拡散抑制層は Cr : 15 ~ 40 mass% を含む Ni - Cr 合金で形成され、前記ろう材は Ni : 10 ~ 20 mass% を含む Cu - Ni 合金で形成され、

前記第 1 接合部材の拡散抑制層と第 2 接合部材の拡散抑制層との間にろう材を付設し、1200℃以上のろう付け温度で保持し、前記拡散抑制層から Ni 原子および Cr 原子をろう材中へ拡散させてろう付け部を形成すると共に前記ろう付け部が Ni 原子および Cr 原子の拡散による融点上昇によって自ずから凝固した後、冷却するろう付け方法。

## 【請求項 2】

前記拡散抑制層を形成する Ni - Cr 合金の Cr 量が 30 mass% 以上である請求項 1 に記載したろう付け方法。

## 【請求項 3】

前記拡散抑制層の間に挟持されるろう材の厚さが 20 ~ 60 μm である請求項 1 又は 2 に記載したろう付け方法。

## 【請求項 4】

前記ろう付け温度が 1200 ~ 1250℃、保持時間が 30 ~ 60 min とされた請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載したろう付け方法。

## 【請求項 5】

ステンレス鋼により形成された基板と、前記基板の表面に積層形成され、ろう付けの際に前記基板から Fe 原子がろう付け部に拡散するのを抑制する拡散抑制層を備えたクラッド材によって形成された第 1 接合部材と第 2 接合部材とを備え、第 1 接合部材の拡散抑制層と第 2 接合部材の拡散抑制層とがろう付け部を介してろう付けされたろう付け構造であって、

前記ろう付け部は Ni : 30 mass% 以上、Cr : 10 mass% 以上を含み、凝固偏析のない Ni - Cr - Cu 合金によって形成されたろう付け構造。

## 【請求項 6】

前記ろう付け部を形成する Ni - Cr - Cu 合金の Ni 量が 35 mass% 以上である請求項 4 に記載したろう付け構造。

## 【請求項 7】

前記第 1 接合部材および第 2 接合部材は平坦状の中央部とその縁端に曲げ形成された端部とを有し、第 1 接合部材の中央部と第 2 接合部材の中央部とが対向して配置されると共に第 1 接合部材の端部と第 2 接合部材の端部とが前記ろう付け部を介してろう付けされる請求項 5 又は 6 に記載したろう付け構造。

## 【書類名】明細書

## 【発明の名称】ろう付け方法及びろう付け構造

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ろう付け部の耐食性に極めて優れたろう付け方法およびろう付け構造に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、国際的に環境問題への関心が高まっており、その一環としてディーゼルエンジンの排気ガスの浄化が強く要求されるようになってきている。その排気ガス浄化対策として、排気ガスの一部を熱交換器に通して温度を下げ、これをエンジンに吸気させることで酸素濃度を下げると共に燃焼によって発生した熱を比熱の大きい排気ガスで吸収し、燃焼温度を下げて $\text{NO}_x$ の発生を抑制するEGR（排気ガス再循環）が試みられている。

## 【0003】

前記熱交換器は、高温の腐食性ガス雰囲気を用いられるため、耐食性を有するステンレス鋼で形成された接合部材がろう材によってろう付けされて製作される。前記ろう材としては、 $1000^\circ\text{C}$ 以上の融点を持つ、耐食性の良好な銅ろうが主に用いられる。

## 【0004】

また、最近では、ろう付け部の耐食性を向上させるために、接合部材の素材として、特許第3350667号公報（特許文献1）に示すように、ステンレス鋼から耐食性を劣化させるFe原子がろう付け部に拡散侵入するのを防止するために、ステンレス鋼で形成された基板に純NiあるいはNiを主成分とするNi基合金で形成されたFe原子拡散抑制層を備えたクラッド材が提案されている。さらに、特開2003-145290号公報（特許文献2）には、ろう付け部の耐酸化性、耐食性を向上させるためにFe原子拡散抑制層をNi-10～30mass%Cr合金で形成し、ろう付け部をCu-Ni-Cr合金化することが提案されている。

【特許文献1】特許第3350667号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】特開2003-145290号公報（特許請求の範囲）

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

上記のように、Fe原子拡散抑制層を備えたクラッド材を用いることにより、熱交換器のろう付け部における耐食性、耐酸化性を向上させることができる。しかし、近年、排気ガスの浄化が更に厳しく要求されるようになってきており、これに伴います排ガス凝縮液に対するろう付け部の耐食性がより一層厳しく求められるに至っている。

本発明はかかる問題に鑑みなされたもので、排気ガス熱交換器などの接合部材のろう付けに際し、ろう付け部に優れた耐食性を付与することができるろう付け方法及びろう付け部の耐食性に優れたろう付け構造を提供することを目的とするものである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

上記特許文献2に記載されているように、Fe原子拡散抑制層をCrを含有するNi-Cr合金で形成するとろう付け部の耐食性は向上するが、Ni濃度がある程度高くなると耐食性が却って低下する。特に、腐食性が厳しい条件の下ではこの傾向は著しい。本発明者は、かかる原因について鋭意研究したところ、ろう付け部のNi量が高くなると、デンドライト（樹枝状晶）が発達し、凝固偏析によりCuリッチ部が生じて、その部分が選択的に腐食され、Cr酸化膜による不動態化が有効に機能せず、耐食性が劣化することを見出した。本発明はかかる知見に基づき、ろう付け部の凝固過程で凝固偏析が生じず、ろう付け部が均一成分、組織になる方法について鋭意検討した結果、完成されたものである。

## 【0007】

すなわち、本発明のろう付け方法は、ステンレス鋼により形成された基板と、前記基板

の表面に積層形成され、ろう付けの際に前記基板から Fe 原子がろう付け部に拡散するのを抑制する拡散抑制層を備えたクラッド材によって形成された第 1 接合部材と第 2 接合部材とをろう材を介してろう付けする際に、前記拡散抑制層を Cr: 15~40mass% を含む Ni-Cr 合金で形成し、前記ろう材を Ni: 10~20mass% を含む Cu-Ni 合金で形成し、前記第 1 接合部材の拡散抑制層と第 2 接合部材の拡散抑制層との間にろう材を付設し、1200℃以上のろう付け温度で保持し、前記拡散抑制層から Ni 原子および Cr 原子をろう材中へ拡散させてろう付け部を形成すると共に前記ろう付け部が Ni 原子および Cr 原子の拡散による融点上昇によって自ずから凝固した後、冷却するものである。

#### 【0008】

このろう付け方法によると、前記第 1 接合部材の拡散抑制層と第 2 接合部材の拡散抑制層との間にろう材を付設し、1200℃以上のろう付け温度で保持し、前記拡散抑制層から Ni 原子、Cr 原子をろう材中へ拡散させてろう付け部を形成すると共に前記原子の拡散によるろう付け部の融点上昇によって自ずから凝固した後、冷却するので、ろう付け部にデンドライトの晶出による凝固偏析は生じず、また 1200℃以上という高温での保持により、時間の経過と共に連続的に晶出した固相は互いに成分が拡散し、均一成分、組織となる。また、拡散抑制層を Ni-15~40mass% Cr 合金で形成し、ろう材を Cu-10~20mass% Ni 合金で形成するので、比較的短時間のろう付け温度の保持で、ろう付け部の Ni および Cr を高濃度化することができ、成分組織の均一性と相まって、Ni による基地の耐食性の向上と Cr による不動態化とによってろう付け部の耐食性を著しく向上させることができる。

#### 【0009】

前記ろう付け方法において、前記拡散抑制層は Cr を 30mass% 以上含有する Ni-Cr 合金で形成することが好ましい。また、前記ろう材の厚さは、20~60μm 程度にすることが好ましい。また、ろう付け温度は 1200~1250℃、保持時間は 30~60min 程度とすることが好ましい。

#### 【0010】

また、本発明のろう付け構造は、ステンレス鋼により形成された基板と、前記基板の表面に積層形成され、ろう付けの際に前記基板から Fe 原子がろう付け部に拡散するのを抑制する拡散抑制層を備えたクラッド材によって形成された第 1 接合部材と第 2 接合部材とを備え、第 1 接合部材の拡散抑制層と第 2 接合部材の拡散抑制層とがろう付け部を介してろう付けされ、前記ろう付け部は Ni: 30mass% 以上、好ましくは Ni: 35mass% 以上、Cr: 10mass% 以上を含み、凝固偏析のない Ni-Cr-Cu 合金によって形成されたものである。

#### 【0011】

このろう付け構造によれば、第 1 接合部材と第 2 接合部材とはそれぞれ拡散抑制層を備えているので、ろう付け部に基板のステンレス鋼からの Fe 原子の拡散による耐食性劣化を防止することができる。また、ろう付け部は、Ni: 30mass% 以上、Cr: 10mass% 以上を含み、凝固偏析のない均一組織を有する Ni-Cr-Cu 合金によって形成されるので、デンドライトの生成による凝固偏析に起因した Cu リッチ部が生成しないため、選択的腐食が防止され、30mass% 以上の Ni の含有による基地の耐食性の向上、10mass% 以上の Cr の含有による不動態化とが相まって、ろう付け部の耐食性を著しく向上させることができる。このため、ろう付け構造自体の耐久性が向上する。

#### 【0012】

前記ろう付け構造としては、前記第 1 接合部材および第 2 接合部材は平坦状の中央部とその縁端に曲げ形成された端部とを有し、第 1 接合部材の中央部と第 2 接合部材の中央部とが対向して配置されると共に第 1 接合部材の端部と第 2 接合部材の端部とが前記ろう付け部を介してろう付けされた構造とすることができる。

このろう付け構造によれば、第 1 接合部材と第 2 接合部材との間を腐食性流体の流路とすることができ、両端部のろう付け部が耐食性に優れるので、腐食性流体の腐食性が強い場合においても、端部から外部への腐食流体の流出を確実に防止することができる。

**【発明の効果】****【0013】**

本発明のろう付け方法によると、第1接合部材の拡散抑制層と第2接合部材の拡散抑制層との間にろう材を付設し、1200℃以上のろう付け温度で保持し、前記拡散抑制層からNi原子、Cr原子がろう材中へ拡散されてろう付け部を形成すると共に前記原子の拡散によるろう付け部の融点上昇によって自ずから凝固した後、冷却するので、ろう付け部にはデンドライトの生成による凝固偏析が生じず、また連続的に晶出した固相は互いに成分が拡散し、均一組織となる。また、拡散抑制層をNi-15~40mass%Cr合金で形成し、ろう材をCu-10~20mass%Ni合金で形成するので、ろう付け部のNiおよびCrを容易に高濃度化することができ、成分組織の均一化と相まって、ろう付け部の耐食性を著しく改善することができる。

**【0014】**

また、本発明のろう付け構造によると、ろう付け部は、Ni:30mass%以上、Cr:10mass%以上を含み、デンドライトの生成による凝固偏析のないNi-Cr-Cu合金によって形成するので、ろう付け部の耐食性が優れ、ろう付け構造自体の耐久性も向上する。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0015】**

以下、図面を参照して本発明のろう付け方法およびろう付け構造にかかる実施形態について説明する。

図1は本発明のろう付け構造の実施形態にかかる熱交換器ユニット101を示しており、このユニットは排気ガス等の高温ガスを流す高温ガスユニットと冷却水を流す冷却ユニットとして用いられ、高温ガスユニットと冷却ユニットとは積層されて熱交換器を構成する。

**【0016】**

前記熱交換器ユニット101は、平坦状の中央部4とその両縁端に曲げ形成された端部5、5を有する第1接合部材1と、前記中央部4および端部5、5を有する第2接合部材2とを備えている。前記第1接合部材1の中央部4と第2接合部材2の中央部4とは対向して配置され、その間に蛇腹状のフィン（仕切部材）3が配置されている。前記フィン3の外側上部、外側下部は第1接合部材1の中央部4と第2接合部材2の中央部4の裏面にろう付けされ、また前記第1接合部材1の端部5も内面と第2接合部材2の端部4の外面とが、図2に示すように、ろう付け部6を介してろう付けされている。

**【0017】**

前記ろう付け部6は、Niを30mass%以上、好ましくは35mass%以上、Crを10mass%以上含み、残部CuからなるNi-Cr-Cu合金で形成され、またその組織はデンドライトの晶出がなく、従って凝固偏析のない均一成分、組織とされている。凝固偏析が無く、均一成分、組織の下では、30mass%以上のNiの含有により基地の耐食性が向上し、また10mass%以上のCrの含有により不動態化が促進されて、ろう付け部6の耐食性は著しく向上する。かかる均一成分、組織に形成するためのろう付け方法は後述する。ろう付け部6に凝固偏析があると、Cuリッチ部が生じて、局部的に耐食性が低下し、Crによる不動態化作用が損なわれ、厳しい腐食環境では十分な耐食性が得られない。

**【0018】**

前記第1接合部材1、第2接合部材2は、図3に示すように、ステンレス鋼で形成された基板12と、前記基板12の両面に接合された拡散抑制層13、13と、一方の拡散抑制層13の上に接合されたろう材層14とを有するクラッド材11を加工したものである。また前記フィン3はステンレス鋼薄板を蛇腹状に屈曲成形したものである。

**【0019】**

前記クラッド材11は、通常、ロール圧接、拡散焼鈍により製作される。すなわち、各層の元になる金属シートを重ね合わせてロール圧接し、圧接されたシートを1000~1100℃程度の温度で保持する拡散焼鈍を施す。拡散焼鈍後、必要に応じて仕上圧延（冷

間圧延)を行い、各層の厚さを調整するようにしてもよい。仕上圧延後、材質を軟化させるために必要に応じて焼鈍を施してもよい。焼鈍は、表面酸化を防止する観点から窒素、アルゴン等の不活性ガス、水素ガス等の還元性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

#### 【0020】

前記クラッド材11の基板12を形成するステンレス鋼としては、例えばJIS規格のSUS304、SUS316等のオーステナイト系ステンレス鋼材、SUS430、SUS434等のフェライト系ステンレス鋼材などのステンレス鋼を用いることができるが、加工性、耐食性の点でオーステナイト系ステンレス鋼が好適である。基板12の厚さは、通常、300~600 $\mu\text{m}$ 程度とされる。

#### 【0021】

前記拡散抑制層13はCrを15~40mass%、好ましくは30~40mass%含むNi-Cr合金により形成され、前記ろう材層14はNiを10~20mass%含むCu-Ni合金により形成される。なお、前記Ni-Cr合金は、所定量のCrのほか、典型的には残部Niおよび不純物で形成されるが、ろう付け部の特性を害さない範囲で適宜の特性向上元素を添加することができる。前記Cu-Ni合金も所定量のNiのほか、典型的には残部Cuおよび不純物で形成されるが、ろう付け部の特性を害さない範囲で適宜の特性向上元素、例えばAlを1~5mass%添加することができる。

#### 【0022】

前記拡散抑制層13の厚さは、Fe原子の拡散抑制の観点からは10 $\mu\text{m}$ 程度以上あれば十分であるが、本発明ではろう付け部にNi、Crを供給する役目を有するため、ろう材層14の厚さ程度から100 $\mu\text{m}$ 程度とすることが好ましい。また、前記ろう材層14の厚さは、20~60 $\mu\text{m}$ 程度に形成することが好ましい。これは、前記第1接合部材1と第2接合部材2とのろう付けに際し、端部5における重ね合わせ部でのろう材の厚さを20~60 $\mu\text{m}$ にすることが好ましいからである。20 $\mu\text{m}$ 未満ではろう材が局部的に不足するおそれがあり、一方60 $\mu\text{m}$ を超えとろう材が無駄だけでなく、後述のろう付け温度、保持時間では拡散抑制層13からのNi原子、Cr原子がろう付け部の全体に均一に拡散し難くなり、ろう付け部の中央部に低Ni領域、低Cr領域が生じ、耐食性が低下するおそれがある。

#### 【0023】

前記熱交換器ユニット101は、前記第1接合部材1、第2接合部材2およびフィン3を図1のように組み立てる。前記第1接合部材1、第2接合部材2は、フィン3をろう付けするために内側にろう材層14が来るように加工される。組み立てられたユニットは、加熱炉にて加熱、冷却され、第1接合部材1、第2接合部材2の端部5、5同士、フィン3と平坦部4、4とがろう付けされる。ろう付けは、表面酸化を防止するため、非酸化性雰囲気、例えば、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気、水素ガス等の還元性ガス雰囲気、真空雰囲気下で行うことが好ましい。

#### 【0024】

ここで、第1接合部材1と第2接合部材2の端部5におけるろう付け(ろう付け温度、保持時間)について図4を用いて詳細に説明する。

第1接合部材1と第2接合部材2の各端部5の拡散抑制層13に挟持されたろう材層(ろう材)14は、1200℃以上の温度Tに加熱すると熔融し、同温度での保持により拡散抑制層13からNi原子、Cr原子がろう材に拡散してろう付け部6(図2参照)を形成する。ろう付け部6においては、Ni原子、Cr原子の拡散によりこれらの元素の濃度が上昇し、融点が増加すると共に液相から連続的にCu-Ni固相(Crを含む。)が晶出する。そして、液相が無くなった時点で自ら凝固(このような凝固形態を自己凝固と呼ぶ。)し、自己凝固後のt1にて冷却する。このような加熱冷却方法を採用することで、連続的に晶出した固相はお互いに成分同士が拡散して均一化しながら、自己凝固する。このため、デンドライトが晶出せず、凝固偏析のない、均一成分、組織のろう付け部6が形成される。なお、1200℃以上の温度で保持しても、固液共存状態にある時点t2から冷却すると、液相からデンドライトが晶出し、Cuリッチ部が生成して不均一成分、組織とな

り、耐食性が劣化する。なお、図4はCu-Ni二元系部分状態図を示しているが、Niが30mass%以上含まれるような場合、CrもNi-Cuの固相に容易に固溶するようになる。

#### 【0025】

ろう付け温度は1200℃以上であればよいが、好ましくは1200～1250℃とするのがよい。1200℃未満では拡散抑制層13のNi原子、Cr原子がろう付け部6へ拡散して30mass%以上のNi量、10mass%以上のCr量になるのに時間がかかり過ぎ、このため自己凝固し難くなる。一方、1250℃を超えると、通常の工業炉では耐火材の損傷が激しくなり、また基板のステンレス鋼の結晶粒が粗大化し、強度、靱性の劣化が生じ易くなる。ろう付け部6のCr量を10mass%以上にするには、拡散抑制層13のCr量は高いほど効果的であり、20mass%以上、より好ましくは30mass%以上にするのがよい。また、前記ろう材層14の厚さを20～60μm程度とし、ろう付け温度を1200～1250℃程度とする場合、ろう付け部6におけるNi量を30mass%以上、Cr量を10mass%以上にするのに要する保持時間は30～60min程度で足り、これらの条件にてろう付けを行うことで、優れた工業的生産性を得ることができる。

#### 【0026】

この実施形態では、フィン3をろう付けするため、基板12の全面に拡散抑制層13およびろう材層14を積層したクラッド材11を用いたが、用途によっては第1接合部材と第2接合部材とのろう付けする部分のみに拡散抑制層やろう材層を積層してもよい。また、ろう材層14は必ずしも拡散抑制層13に積層する必要はなく、別途準備したろう材箔を接合部材の組立の際にろう付け部の拡散抑制層13の間に付設するようにしてもよい。また、本発明のろう付け方法、ろう接構造は、上記熱交換器ユニット及びそのろう付けに限らず、特に腐食性流体を取り扱う各種化学装置、配管接続などに好適に利用される。

#### 【実施例】

##### 【0027】

ステンレス鋼(SUS304)製の基板に表1に示す種々のNi-Cr合金ろう材シートを圧接し、拡散接合して基板に拡散抑制層が接合された2層クラッド材(幅50mm)を製作した。さらに仕上圧延、焼鈍を行って厚さ調整した。このようにして製作されたクラッド材を拡散抑制層が外側になるようにL字形に折り曲げてL形部材を製作した。次に、図5に示すように、基板22に拡散抑制層23が接合されたL形部材21の一辺を、拡散抑制層23が対向するように配置し、その間にNi-Cu合金の箔状ろう材24を介して重ね合わせ、真空中にてろう付けした。ろう材24のNi量(残部Cu)および厚さ、拡散抑制層23のCr量(残部Ni)および厚さ、ろう付け条件を表1にまとめて示す。

##### 【0028】

このようにしてろう付けされたT形ろう付け材を、ろう付けした一辺の中央部Cで切断して腐食試験片を製作し、その切断部における厚さ方向のNi、Crの濃度分布を1μm間隔でEPMAによって測定し、平均濃度、濃度の変動幅(最大濃度-最小濃度)を求めた。これらの測定結果を表1に併せて示す。なお、濃度分布測定結果の一例を図6(発明例試料No. 3)、図7(比較例No. 1)に示す。

##### 【0029】

また、前記腐食試験片を用いて腐食試験を行った。腐食試験は、排ガス凝縮液を模擬した下記組成の腐食液を調製し、100℃の腐食液中に各試料を500h浸漬し、試験片の断面に露呈したろう付け部の腐食状態を目視観察した。耐食性の評価は、ろう付け部が露呈した切断部全長(50mm)に対し、腐食が皆無のものを優(A)、腐食領域(腐食部の長さの合計)が5%以下のものを良(B)、腐食領域が5%超のものを不可(C)と評価した。腐食領域が5%以下では耐食性に優れるものと評価できる。試験結果を表1に併せて示す。

・模擬凝縮水組成(pH2.0)

Cl<sup>-</sup>: 20ppm、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 80ppm、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: 400ppm

CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>: 1300ppm、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 300ppm、HCOO<sup>-</sup>: 500ppm



【0030】

【表1】

試料. No.	Cu-Niろう材		Ni-Cr拡散抑制層		ろう付け条件		ろう付け部				耐食性		備考
	Ni濃度 (mass%)	厚み(mm)	Cr濃度 (mass%)	厚み(mm)	温度(°C)	時間(min.)	平均濃度(mass%)		Ni濃度 変動幅(%)	Cr濃度 変動幅(%)	腐食領域(%)	評価	
1	17	50	20	50	1180	30	Ni 10	Cr 2*	21	—	42	C	比較例
2	17	50	20	50	1200	30	34	10	3	3	3	B	発明例
3	17	50	20	50	1220	30	41	12	5	4	0	A	"
4	17	50	20	50	1240	30	44	14	5	3	0	A	"
5	17	50	20	50	1250	30	48	17	4	4	0	A	"
6	17	50	0	50	1180	30	15	0	25	—	83	C	比較例
7	17	50	0	50	1220	30	45	0	4	—	74	C	"
8	17	50	5	50	1180	30	14	1*	13	—	84	C	"
9	17	50	5	50	1220	30	40	3	5	1	64	C	"
10	17	70	20	50	1180	30	8	2*	15	—	91	C	"
11	17	70	20	50	1220	30	18	5	35	1	32	C	"
12	0	50	20	50	1220	30	19	8	15	4	18	C	"
13	0	80	20	50	1220	30	10	5	17	3	41	C	"
14	12	50	20	50	1250	30	39	11	4	1	0	A	発明例
15	22	50	20	50	1250	30	25	8	14	2	24	C	比較例
16	17	50	15	50	1220	10	20	4	15	1	34	C	"
17	17	50	15	50	1220	20	25	6	15	2	26	C	"
18	17	50	35	50	1220	40	48	15	3	2	0	A	発明例

(注) ろう付け部のCr平均濃度に付した「\*」は生成した粒状Crの部分を除く平均濃度を示す。  
Cr濃度変動幅の「—」は測定省略を示す。

【0031】

表1より、発明例の試料No. 2, 3, 4, 5, 14, 18は、30~40min という比較的短時間のろう付けにもかかわらず、ろう付け部の平均Ni量が30%以上、平均Cr量が10%以上と増大しており、しかもNi、Cr濃度の変動幅も小さく収まっており、ろう付け部にデンドライトに起因した凝固偏析は無く、成分、組織が均一になっていることが分かる。このため、pH2.0という非常に強い酸性腐食液に対する耐食性も非常に優れている。

#### 【0032】

一方、比較例については、試料No. 1はろう付け温度が1180℃と低いため、Ni、Crの平均濃度が十分に上がらず、ろう付け部が加熱保持中に自己凝固しないので、Ni、Crとも凝固偏析を起こし、濃度の変動幅がともに大きくなり、十分な耐食性が得られていない。

#### 【0033】

また、No. 6, 7は、拡散抑制層が純Niで形成されているので、ろう付け部にCrが存在せず、Crによる不動態化が生じないため、耐食性が劣化している。また、No. 8, 9は拡散抑制層がNi-Cr合金で形成されているが、Cr量が5%と低いため、ろう付け部のCrの平均濃度が数%程度と低く、やはり耐食性が良くない。また、No. 6、No. 8は、ろう付け温度が1180℃と低いため、凝固偏析が生じて成分の変動も大きい。

#### 【0034】

また、No. 11は、ろう材の厚さが70μmであり、1220℃程度、30min程度のろう付け条件では、Ni、Crの拡散の距離が長くなるため、ろう付け部の中央部でNi、Crの濃度変動幅が大きくなり、両成分の平均濃度も低下し、耐食性が劣化している。No. 10も同様であり、ろう付け温度が1180℃と低いため、Cr、Niの平均濃度はより低くなり、耐食性が劣化している。

#### 【0035】

また、No. 12, 13は、ろう材にNiが含まれないため、1220℃のろう付け温度では自己凝固が生じず、またろう付け部のNi濃度が低く、Ni濃度の低下に伴ってCrの固溶量も低下しており、その結果、耐食性が低下している。一方、No. 15はろう材のNi量が22%であり、拡散抑制層からNi、Crを積極的に拡散させ、自己凝固させるには1250℃のろう付け温度では低いため、ろう付け部の平均Ni量、Cr量が低下し、耐食性も良くない。

#### 【0036】

また、No. 16, 17はろう付け時間が10min、20minと短すぎるため、自己凝固せず、凝固偏析が生じ、また平均Ni量、Cr量も上がらないため、耐食性が劣化している。ろう付け温度が1180℃と低いNo. 1, 8, 10でも凝固偏析が生じ、耐食性が低下するが、さらに平均Ni量の低下に伴って固溶するCrも減少するため、ろう付け部に粒状のCrが生成した。このため、Crは局部的に高濃度になるものの、全体としては低濃度になり、Crによる不動態化が不十分となって、総じて耐食性が大きく低下している。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0037】

【図1】本発明の実施形態にかかる熱交換器ユニットの断面斜視図である。

【図2】熱交換器ユニットの端部のろう付け状態を示す拡大断面図である。

【図3】接合部材の素材となるクラッド材の要部断面図である。

【図4】Cu-Ni二元系合金の部分平衡状態図である。

【図5】耐食性試験に用いたT字形ろう付け構造の断面図である。

【図6】試料No. 3（発明例）のろう付け部における厚さ方向の濃度分布測定結果を示すグラフであり、(A)はNi、(B)はCrの分布を示す。

【図7】試料No. 1（比較例）のろう付け部における厚さ方向の濃度分布測定結果を示すグラフであり、(A)はNi、(B)はCrの分布を示す。(B)におけるCr濃度が急上昇している部分は粒状Crによるものである。

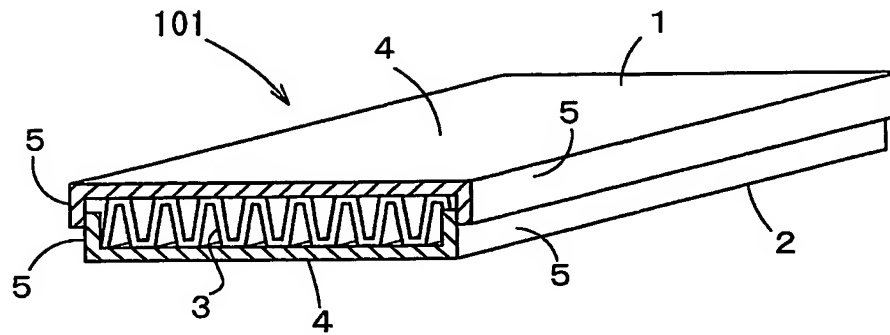
【符号の説明】

【0038】

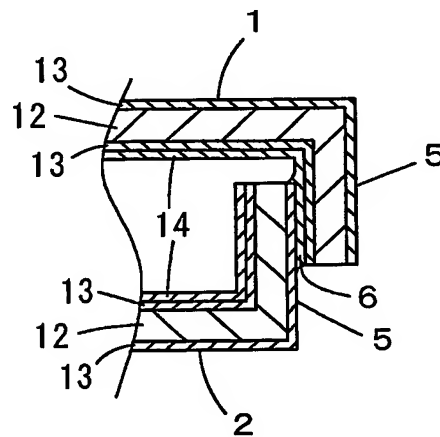
- 1 第1接合部材
- 2 第2接合部材
- 3 フィン
- 4 平坦部
- 5 端部
- 6 ろう付け部
- 11 クラッド材
- 12 基板
- 13 拡散抑制層
- 14 ろう材層

【書類名】 図面

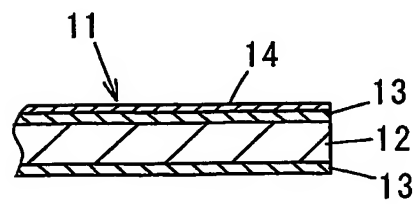
【図 1】



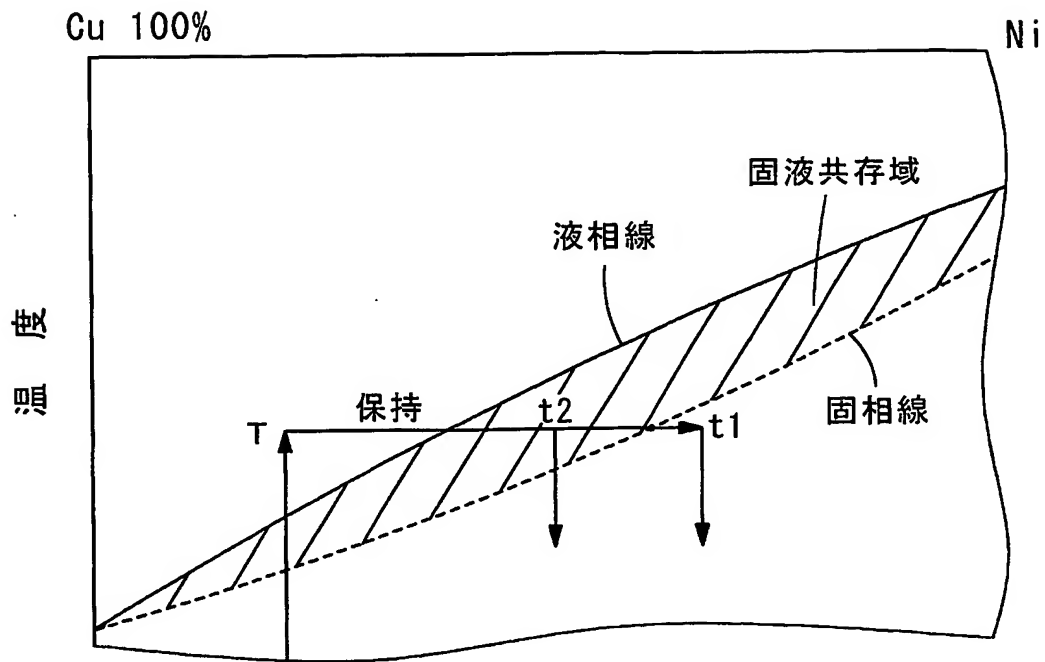
【図 2】



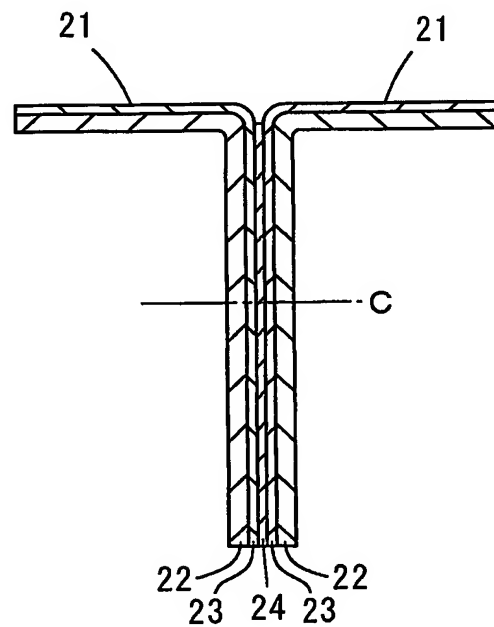
【図 3】



【図 4】

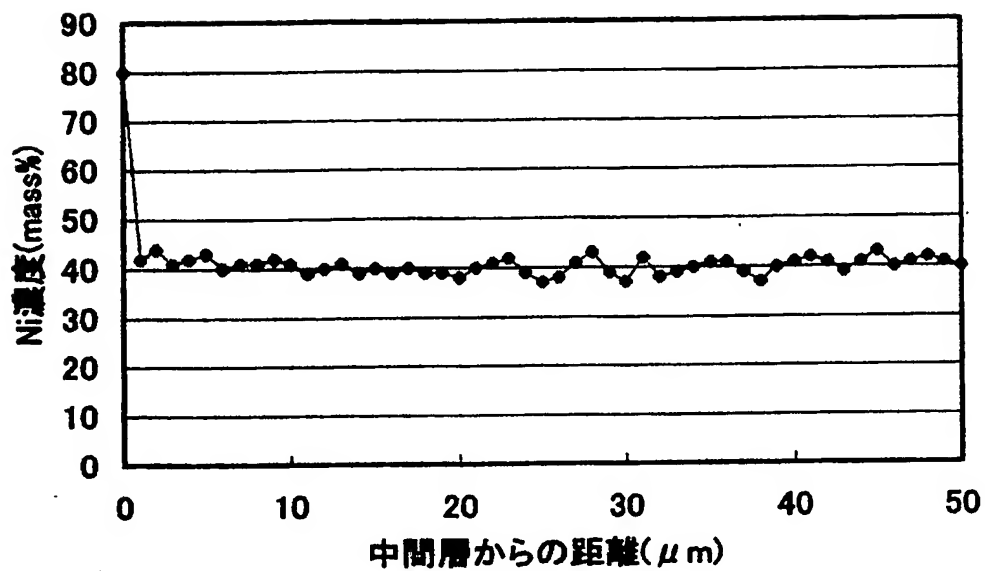


【図 5】

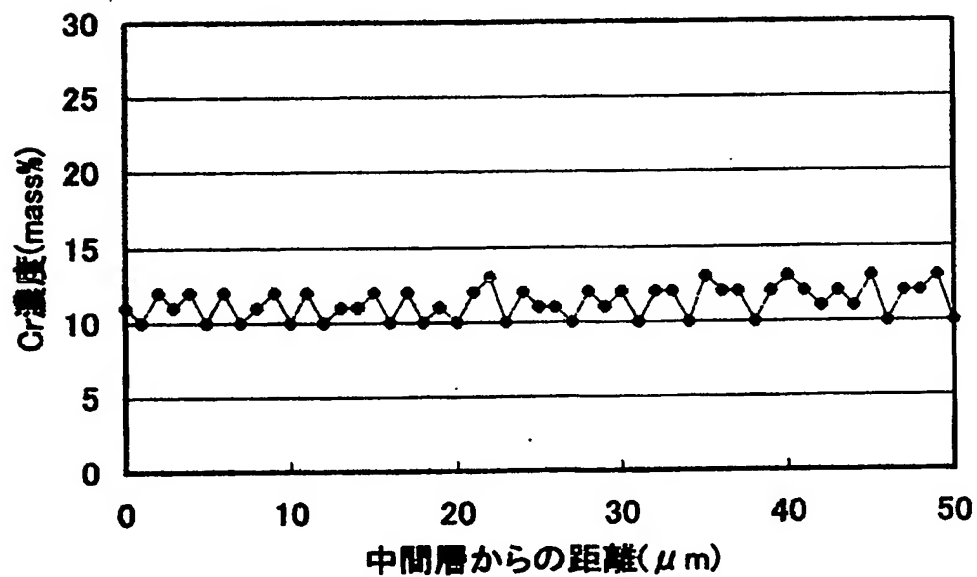


【図6】

(A) No.3: Ni濃度分布

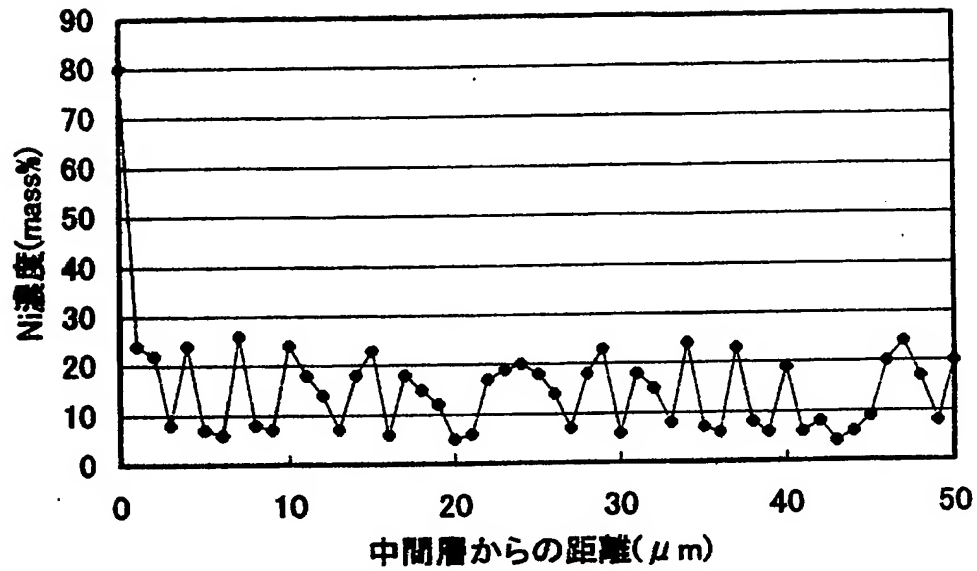


(B) No.3: Cr濃度分布

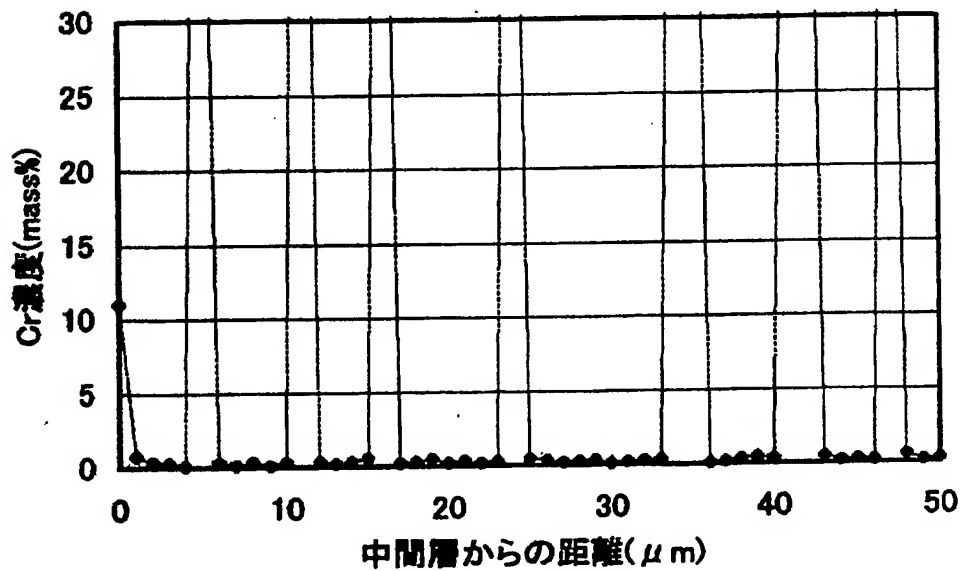


【図 7】

(A) No.1: Ni 濃度分布



(B) No.1: Cr 濃度分布



## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 熱交換器などの接合部材のろう付けに際し、ろう付け部に優れた耐食性を付与することができるろう付け方法及びろう付け構造を提供する。

【解決手段】 本発明は、ステンレス鋼により形成された基板 12 と、前記基板の表面に積層形成された Fe 原子の拡散抑制層 13 を備えたクラッド材によって形成された第 1 接合部材 1 と第 2 接合部材 2 とをろう材を介してろう付けする方法である。前記拡散抑制層 13 を Cr : 15 ~ 40 mass% を含む Ni - Cr 合金で形成し、前記ろう材を Ni : 10 ~ 20 mass% を含む Cu - Ni 合金で形成する。前記第 1 接合部材 1 の拡散抑制層 13 と第 2 接合部材 2 の拡散抑制層 13 との間にろう材を付設し、1200℃以上のろう付け温度で保持し、前記拡散抑制層 13 から Ni 原子および Cr 原子をろう材中へ拡散させてろう付け部 6 を形成すると共に前記ろう付け部 6 の融点上昇によって自ずから凝固した後、冷却する。

## 【選択図】

図 2



## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-426713
受付番号	50302118124
書類名	特許願
担当官	福田 政美 7669
作成日	平成16年 1月13日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000183417
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号
【氏名又は名称】	住友特殊金属株式会社

## 【特許出願人】

【識別番号】	000004260
【住所又は居所】	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
【氏名又は名称】	株式会社デンソー

## 【代理人】

	申請人
【識別番号】	100101395
【住所又は居所】	大阪府大阪市東淀川区東中島1丁目18番27号 新大阪丸ビル新館6階
【氏名又は名称】	本田 ▲龍▼雄

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）  
【提出日】 平成16年11月16日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【事件の表示】  
【出願番号】 特願2003-426713  
【承継人】  
【識別番号】 304051908  
【氏名又は名称】 株式会社NEOMAXマテリアル  
【代表者】 橋本 彰夫  
【提出物件の目録】  
【物件名】 権利の承継を証明する書面 1  
【援用の表示】 平成16年11月16日提出の平成7年特許願第107997号  
の出願人名義変更届（一般継承）に添付のものを援用する。

特願 2003-426713

出願人履歴情報

識別番号

[000183417]

1. 変更年月日

1990年 8月13日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

氏 名

住友特殊金属株式会社

2. 変更年月日

2004年 4月 1日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

氏 名

株式会社NEOMAX

特願 2003-426713

出願人履歴情報

識別番号

[000004260]

1. 変更年月日

1996年10月 8日

[変更理由]

名称変更

住 所

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

氏 名

株式会社デンソー

特願 2003-426713

出願人履歴情報

識別番号

[304051908]

1. 変更年月日

2004年10月 5日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府吹田市南吹田二丁目19番1号

氏 名

株式会社NEOMAXマテリアル

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019197

International filing date: 22 December 2004 (22.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-426713  
Filing date: 24 December 2003 (24.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 24 February 2005 (24.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse